

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-20166
(P2002-20166A)

(43)公開日 平成14年1月23日(2002.1.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	D	4 G 0 3 1
H 0 1 B 3/12	3 0 3	H 0 1 B 3/12	3 0 3	5 E 0 0 1
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12	3 5 8	5 G 3 0 3
	4 1 5		4 1 5	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願2000-198046(P2000-198046)

(22)出願日 平成12年6月30日(2000.6.30)

(71)出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72)発明者 水野 洋一

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72)発明者 静野 寿光

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74)代理人 100090402

弁理士 窪田 法明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 誘電体磁器組成物及び磁器コンデンサ

(57)【要約】

【課題】 磁器コンデンサの小型大容量化のために、グリーンシートを薄層化すると、単位厚み当りにかかる電圧が増し、誘電体層の寿命時間が短くなり、積層磁器コンデンサの信頼性が低下してしまうという問題があった。

【解決手段】 本発明は、Ba及びTiの酸化物がBaTiO₃に換算して100mol%、Re(ReはSm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Yから選択された1種又は2種以上)の酸化物がRe₂O₃に換算して0.25~1.5mol%、Mgの酸化物がMgOに換算して0.2~1.5mol%、Mn, V及びCrから選択された1種又は2種以上の酸化物が各々Mn₂O₃, V₂O₅, Cr₂O₃に換算して0.03~0.6mol%、Mo及び/又はWの酸化物が各々MoO₃, WO₃に換算して0.025~0.25mol%の割合で含有され、更にSiO₂又はSiO₂を含むガラス成分が所定の割合で含有されている焼結体を磁器コンデンサの誘電体層の材料として使用した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ba及びTiの酸化物がBaTiO₃に換算して100mol%、Re（ReはSm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Yから選択された1種又は2種以上）の酸化物がRe₂O₃に換算して0.25～1.5mol%、Mgの酸化物がMgOに換算して0.2～1.5mol%、Mn, V及びCrから選択された1種又は2種以上の酸化物が各々Mn₂O₃, V₂O₅, Cr₂O₃に換算して0.03～0.6mol%、Mo及び／又はWの酸化物が各々MoO₃, WO₃に換算して0.025～0.25mol%の割合で含有され、更にSiO₂又はSiO₂を含むガラス成分が所定の割合で含有されている焼結体からなることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項2】 前記ガラス成分がLi₂O-BaO-TiO₂-SiO₂で現わされる組成物からなり、該組成物が0.05～1.0wt%の割合で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】 前記ガラス成分がB₂O₃-SiO₂-MO（但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種または2種以上の酸化物）で現わされ、B₂O₃とSiO₂とMOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図における、前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが19モル%の組成を示す第一の点Aと、前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第二の点Bと、前記B₂O₃が29モル%、前記SiO₂が1モル%、前記MOが70モル%の組成を示す第三の点Cと、前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が1モル%、前記MOが9モル%の組成を示す第四の点Dと、前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が9モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第五の点Eと、前記B₂O₃が19モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第六の点Fとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた範囲内にある組成物からなり、該組成物が0.05～5.0wt%の割合で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】 前記SiO₂が0.20～4.0mol%の割合で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項5】 前記ガラス成分がLi₂O-SiO₂-MO（但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種または2種以上の酸化物）で現わされ、Li₂OとSiO₂とMOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図における、前記Li₂Oが1モル%、前記SiO₂が94モル%、前記MOが5モル%の組成を示す第七の点Gと、前記Li₂Oが1モル%、前記SiO₂が79モル%、前記MOが20モル%の組成を示す第八の点Hと、前記Li₂Oが

19モル%、前記SiO₂が1モル%、前記MOが80モル%の組成を示す第九の点Iと、前記Li₂Oが89モル%、前記SiO₂が1モル%、前記MOが10モル%の組成を示す第十の点Jと、前記Li₂Oが90モル%、前記SiO₂が9モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第十一の点Kと、前記Li₂Oが5モル%、前記SiO₂が94モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第十二の点Lとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた範囲内にある組成物からなり、該組成物が0.05～5.0wt%の割合で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項6】 Fe, Ni及びCuから選択された1種又は2種以上の酸化物が前記Mn, V, Crの酸化物との合計で、各々FeO, NiO, CuO, Mn₂O₃, V₂O₅, Cr₂O₃に換算して0.04～1.0mol%の範囲で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項7】 誘電体磁器組成物からなる1又は2以上の誘電体磁器層と、この誘電体磁器層を挟持している少なくとも2以上の内部電極とを備え、前記誘電体磁器組成物が、Ba及びTiの酸化物がBaTiO₃に換算して100mol%、Re（ReはSm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Yから選択された1種又は2種以上）の酸化物がRe₂O₃に換算して0.25～1.5mol%、Mgの酸化物がMgOに換算して0.2～1.5mol%、Mn, V及びCrから選択された1種又は2種以上の酸化物が各々Mn₂O₃, V₂O₅, Cr₂O₃に換算して0.03～0.6mol%、Mo及び／又はWの酸化物が各々MoO₃, WO₃に換算して0.025～0.3mol%の割合で含有され、更にSiO₂又はSiO₂を含むガラス成分が所定の割合で含有されている焼結体からなることを特徴とする磁器コンデンサ。

【請求項8】 前記ガラス成分がLi₂O-BaO-TiO₂-SiO₂で現わされる組成物からなり、該組成物が前記BaTiO₃に対して0.05～1.0wt%の割合で含有されていることを特徴とする請求項7に記載の磁器コンデンサ。

【請求項9】 前記ガラス成分がB₂O₃-SiO₂-MO（但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種または2種以上の酸化物）で現わされ、B₂O₃とSiO₂とMOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図における、前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が80モル%、前記MOが19モル%の組成を示す第一の点Aと、前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第二の点Bと、前記B₂O₃が29モル%、前記SiO₂が1モル%、前記MOが70モル%の組成を

示す第三の点Cと、前記 B_2O_3 が90モル%、前記 SiO_2 が1モル%、前記MOが9モル%の組成を示す第四の点Dと、前記 B_2O_3 が90モル%、前記 SiO_2 が9モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第五の点Eと、前記 B_2O_3 が19モル%、前記 SiO_2 が80モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第六の点Fとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた範囲内にある組成物からなり、該組成物が0.05~5wt%の割合で含有されていることを特徴とする請求項7に記載の磁器コンデンサ。

【請求項10】 前記 SiO_2 が0.20~4.0mol%の割合で含有されていることを特徴とする請求項7に記載の磁器コンデンサ。

【請求項11】 前記ガラス成分が Li_2O-SiO_2-MO （但し、MOは BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 及び ZnO から選択された1種または2種以上の酸化物）で現われ、 Li_2O と SiO_2 とMOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図における、前記 Li_2O が1モル%、前記 SiO_2 が94モル%、前記MOが5モル%の組成を示す第七の点Gと、前記 Li_2O が1モル%、前記 SiO_2 が79モル%、前記MOが20モル%の組成を示す第八の点Hと、前記 Li_2O が19モル%、前記 SiO_2 が1モル%、前記MOが80モル%の組成を示す第九の点Iと、前記 Li_2O が89モル%、前記 SiO_2 が1モル%、前記MOが10モル%の組成を示す第十の点Jと、前記 Li_2O が90モル%、前記 SiO_2 が9モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第十一の点Kと、前記 Li_2O が5モル%、前記 SiO_2 が94モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第十二の点Lとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた範囲内にある組成物からなり、該組成物が0.05~5.0wt%の割合で含有されていることを特徴とする請求項7に記載の磁器コンデンサ。

【請求項12】 前記誘電体磁器組成物中にFe、Ni及びCuから選択された1種又は2種以上の酸化物が前記Mn、V、Crの酸化物との合計で、各々FeO、NiO、CuO、 Mn_2O_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 に換算して0.04~1.0mol%の範囲で含有されていることを特徴とする請求項7に記載の磁器コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Niなどの卑金属を内部電極とする磁器コンデンサの誘電体層の材料として好適な耐還元性を有する誘電体磁器組成物とこの誘電体磁器組成物を誘電体層とした磁器コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、積層磁器コンデンサの技術分野では、コストダウンのために内部電極の材料としてNiなどの卑金属を用いることが主流となっている。内部電極

の材料としてNiなどの卑金属を用いた場合、内部電極の酸化を防止するために、積層体チップの焼成を還元性雰囲気中で行わなければならない。このため、誘電体磁器組成物として耐還元性を有する誘電体磁器組成物が多数開発されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、電子回路の小型化、高密度化にともない、磁器コンデンサも小型大容量化が強く求められている。そして、磁器コンデンサの小型大容量化のために、グリーンシートの薄層化による誘電体磁器層の積層数の増加が試みられている。

【0004】しかし、積層磁器コンデンサにおいて、その誘電体磁器層を薄層化すると、単位厚み当りにかかる電圧が増し、誘電体層の寿命時間が短くなり、積層磁器コンデンサの信頼性が低下してしまうという問題があった。

【0005】本発明は、3000以上の誘電率を有し、静電容量の温度変化率が $-55^{\circ}C \sim +125^{\circ}C$ で $-15\% \sim +15\%$ （ $25^{\circ}C$ を基準）の範囲内を満足し、 $\tan \delta \leq 3.5\%$ 、加速寿命が200,000sec以上の電氣的諸特性を有する信頼性の高い誘電体磁器組成物とそのような誘電体磁器組成物からなる誘電体層を備えた磁器コンデンサを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る誘電体磁器組成物は、Ba及びTiの酸化物が $BaTiO_3$ に換算して100mol%、Re（ReはSm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Yから選択された1種又は2種以上の）酸化物が Re_2O_3 に換算して0.25~1.5mol%、Mgの酸化物がMgOに換算して0.2~1.5mol%、Mn、V及びCrから選択された1種又は2種以上の酸化物が各々 Mn_2O_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 に換算して0.03~0.6mol%、Mo及び/又はWの酸化物が各々 MoO_3 、 WO_3 に換算して0.025~0.25mol%の割合で含有され、更に SiO_2 又は SiO_2 を含むガラス成分が所定の割合で含有されている焼結体からなることを特徴とするものである。

【0007】また、本発明に係る磁器コンデンサは、上記誘電体磁器組成物からなる1又は2以上の誘電体磁器層と、この誘電体磁器層を挟持している少なくとも2以上の内部電極とを備えてなることを特徴とするものである。

【0008】ここで、前記誘電体磁器組成物中のRe（希土類）の酸化物を Re_2O_3 に換算して0.25~1.5mol%の範囲としたのは、Re（希土類）の酸化物が Re_2O_3 に換算して0.25mol%より少なくなると $-55^{\circ}C \sim +125^{\circ}C$ における静電容量の温度変化率が $-15\% \sim +15\%$ を超えてしまったり、所望の

寿命時間が得られなくなり、Re（希土類）の酸化物が Re_2O_3 に換算して1.5mol%を超えると1300℃の焼成で緻密な焼結体を得られなくなるからである。また、希土類の元素は単独で用いてもよいし、2以上の希土類の元素を組み合わせて用いてもよい。

【0009】また、前記誘電体磁器組成物中のMgをMgOに換算して0.2～1.5mol%の範囲としたのは、MgがMgOに換算して0.2mol%より少なくなると-55℃～125℃における静電容量の温度変化率が-15%～+15%を超えてしまい、MgがMgOに換算して1.5mol%を超えると誘電率が3000以下と小さくなったり、所望の寿命時間が得られなくなるからである。

【0010】また、前記誘電体磁器組成物中のMn, V, Cr酸化物を各々 Mn_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 に換算して0.03～0.6mol%の範囲としたのは、これらの酸化物が Mn_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 に換算して0.03mol%より少なくなると所望の寿命時間が得られなくなり、これらの酸化物が Mn_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 に換算して0.6mol%を超えると誘電率が3000より小さくなるからである。

【0011】また、前記誘電体磁器組成物中のMo及び/又はWの酸化物が各々 MoO_3 , WO_3 に換算して0.025～0.25mol%の範囲としたのは、これらの酸化物が MoO_3 , WO_3 に換算して0.025より少なくなると-55℃～125℃における静電容量の温度変化率が-15%～+15%を超えてしまったり、所望の寿命時間が得られなくなり、これらの酸化物が MoO_3 , WO_3 に換算して0.25mol%を超えるとtanδが悪化したり、-55℃～125℃における静電容量の温度変化率が-15%～+15%を超えてしまうからである。

【0012】また、 SiO_2 又は SiO_2 を含むガラス成分の最適範囲はその種類によって異なる。 SiO_2 の場合は0.20～4.0mol%の範囲が好ましい。0.20mol%未満になると1300℃の焼成で緻密な焼結体を得られず、4mol%を超えると所望の寿命時間が得られなくなるからである。

【0013】また、 SiO_2 を含むガラス成分が $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ で現わされる組成物からなる場合、該組成物は0.05～1.0wt%の範囲が好ましい。0.05wt%未満になると所望の寿命時間が得られなくなり、1.0wt%を超えると誘電率が3000以下になったり、所望の寿命時間が得られなくなるからである。

【0014】また、 SiO_2 を含むガラス成分が $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MO}$ （但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種または2種以上の酸化物）で現わされる場合、 B_2O_3 と SiO_2 とMOとの組成範囲は、これらの組成をモル%で示す三

角図における、前記 B_2O_3 が1モル%、前記 SiO_2 が80モル%、前記MOが19モル%の組成を示す第一の点Aと、前記 B_2O_3 が1モル%、前記 SiO_2 が39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第二の点Bと、前記 B_2O_3 が29モル%、前記 SiO_2 が1モル%、前記MOが70モル%の組成を示す第三の点Cと、前記 B_2O_3 が90モル%、前記 SiO_2 が1モル%、前記MOが9モル%の組成を示す第四の点Dと、前記 B_2O_3 が90モル%、前記 SiO_2 が9モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第五の点Eと、前記 B_2O_3 が19モル%、前記 SiO_2 が80モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第六の点Fとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた範囲内が好ましい。A, B, C, D, E, Fの範囲内にあれば、所望の電気的諸特性、寿命時間が得られるが、範囲外になると1300℃の焼成で緻密な焼結体を得られなくなるからである。

【0015】そして、この範囲内の組成物は0.05～5.0wt%の範囲が好ましい。0.05wt%未満になると1300℃の焼成で緻密な焼結体を得られなくなり、5.0wt%を超えると誘電率が3000以下になったり、所望の寿命時間が得られなくなるからである。

【0016】また、 SiO_2 を含むガラス成分が $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MO}$ （但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種または2種以上の酸化物）で現わされる場合、 Li_2O と SiO_2 とMOとの組成範囲は、これらの組成をモル%で示す三角図における、前記 Li_2O が1モル%、前記 SiO_2 が94モル%、前記MOが5モル%の組成を示す第一の点Gと、前記 Li_2O が1モル%、前記 SiO_2 が79モル%、前記MOが20モル%の組成を示す第八の点Hと、前記 Li_2O が19モル%、前記 SiO_2 が1モル%、前記MOが80モル%の組成を示す第九の点Iと、前記 Li_2O が89モル%、前記 SiO_2 が1モル%、前記MOが10モル%の組成を示す第十の点Jと、前記 Li_2O が90モル%、前記 SiO_2 が9モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第十一の点Kと、前記 Li_2O が5モル%、前記 SiO_2 が94モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第十二の点Lとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた範囲内が好ましい。G, H, I, J, K, Lの範囲内にあれば、所望の電気的諸特性、寿命時間が得られるが、範囲外になると1300℃の焼成で緻密な焼結体を得られなくなるからである。

【0017】そして、この範囲内の組成物は0.05～5.0wt%の範囲が好ましい。0.05wt%未満になると1300℃の焼成で緻密な焼結体を得られなくなり、5.0wt%を超えると誘電率が3000以下になったり、所望の寿命時間が得られなくなるからである。

【0018】また、前記誘電体磁器組成物中にFe, Ni及びCuから選択された1種又は2種以上の酸化物を前記Mn, V, Crの酸化物との合計で、各々FeO,

NiO, CuO, Mn₂O₃, V₂O₅, Cr₂O₃に換算して0.04~1.0mol%の割合で更に添加してもよい。これらの酸化物を0.04~1.0mol%の範囲としたのは、これらの酸化物が0.04mol%より少なくなると所望の寿命時間が得られなくなり、これらの酸化物が1.0mol%を超えると誘電率が3000より小さくなるからである。

【0019】なお、基本成分を得るための出発原料を、実施例で示したもの以外の化合物形態、例えば酢酸Ba、硝酸Baを用いてもよい。また、本発明は積層磁器コンデンサ以外の一般的な単層の磁器コンデンサにも勿論適用可能である。

【0020】

【実施例】まず、BaCO₃, TiO₂, Re₂O₃, MgO, MnO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, Fe₂O₃, NiO, CuO, MoO₃, WO₃及びガラス成分(SiO₂を含む)の各化合物の粉末を表1①~表1⑥に示す割合で各々秤量し、これらの化合物をPSZを入れたボールミルに入れ、水を加え、湿式で約20時間混合した。そして、得られた泥漿を脱水し、200℃で5時間加熱し、乾燥させた。

【0021】

【表1①】

試料 番号	希土類 (Re ₂ O ₃)		MgO					合計	MoO ₃	※Li ₂ O-
	元素	添加量		Mn ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃				
※1	Ho	1.0	0.6	0.02	-	-	0.02	0.1	0.1	
※2	Ho	1.0	0.6	-	0.02	-	0.02	0.1	0.1	
※3	Ho	1.0	0.6	-	-	0.02	0.02	0.1	0.1	
4	Ho	1.0	0.6	0.03	-	-	0.03	0.1	0.1	
5	Ho	1.0	0.6	-	0.03	-	0.03	0.1	0.1	
6	Ho	1.0	0.6	-	-	0.03	0.03	0.1	0.1	
7	Ho	1.0	0.6	0.01	0.02	-	0.03	0.1	0.1	
8	Ho	1.0	0.6	0.05	0.02	-	0.07	0.1	0.1	
9	Ho	1.0	0.6	0.05	-	0.1	0.15	0.1	0.1	
10	Ho	1.0	0.6	0.05	0.01	0.1	0.16	0.1	0.1	
11	Ho	1.0	0.6	0.1	0.05	0.1	0.25	0.1	0.1	
12	Ho	1.0	0.6	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	
13	Ho	1.0	0.6	0.3	-	-	0.3	0.1	0.1	
14	Ho	1.0	0.6	-	0.3	-	0.3	0.1	0.1	
15	Ho	1.0	0.6	-	-	0.3	0.3	0.1	0.1	
16	Ho	1.0	0.6	0.6	-	-	0.6	0.1	0.1	
17	Ho	1.0	0.6	-	0.6	-	0.6	0.1	0.1	
18	Ho	1.0	0.6	-	-	0.6	0.6	0.1	0.1	
19	Ho	1.0	0.6	0.3	0.3	-	0.6	0.1	0.1	
20	Ho	1.0	0.6	0.3	-	0.3	0.6	0.1	0.1	
21	Ho	1.0	0.6	-	0.3	0.3	0.6	0.1	0.1	
22	Ho	1.0	0.6	0.2	-	0.4	0.6	0.1	0.1	
23	Ho	1.0	0.6	0.1	-	0.5	0.6	0.1	0.1	
24	Ho	1.0	0.6	0.2	0.2	0.2	0.6	0.1	0.1	
※25	Ho	1.0	0.6	0.7	-	-	0.7	0.1	0.1	
※26	Ho	1.0	0.6	-	0.7	-	0.7	0.1	0.1	
※27	Ho	1.0	0.6	-	-	0.7	0.7	0.1	0.1	
28	Ho	1.0	0.6	0.2	0.1	0.4	0.7	0.1	0.1	
※29	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0	0.1	

※Li₂O-:Li₂O-BaO-TiO₂-SiO₂ (単位 wt%)

【0022】

【表1②】

試料 番号	稀土類 (Re ₂ O ₃)		MgO					MoO ₃	※Li ₂ O-
	元素	添加量		Mn ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	合計		
30	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.025	0.1
31	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.05	0.1
32	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.1	0.1
33	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.2	0.1
※34	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.3	0.1
35	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
※36	Ho	0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
37	Ho	0.25	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
38	Ho	0.5	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
39	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
40	Ho	1.5	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
※41	Ho	2.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
※42	Ho	4.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
43	Sm	0.25	0.8	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
44	Sm	0.75	0.8	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
45	Eu	0.75	0.8	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
46	Gd	0.75	0.8	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
47	Tb	0.75	0.8	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
48	Dy	0.75	0.8	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
49	Er	0.75	0.4	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
50	Tm	0.75	0.4	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
51	Yb	0.75	0.4	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
52	Yb	1.0	0.4	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
53	Y	1.0	0.4	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
54	Ho/Dy	0.5/0.5	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
55	Ho/Dy/Yb	0.5/0.5/0.5	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
56	Sm/Ho/Yb	0.2/0.5/0.1	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
57	Sm/Yb	0.5/1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1
※58	Ho	1	0	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1

※Li₂O-Li₂O-BaO-TiO₂-SiO₂ (単位 wt%)

【0023】

【表1③】

試料 番号	希土類(Pr_2O_3) 元素添加量	MgO					MoO_3	※ Li_2O	B_2O_3 - MO - SiO_2				
			Mn_2O_3	V_2O_5	Cr_2O_3	合計			M	B_2O_3	SiO_2	MO	合計
59	Ho	1.0	0.2	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1	-	-	-	-
60	Ho	1.0	1.5	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1	-	-	-	-
※61	Ho	1.0	2.0	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.1	-	-	-	-
※62	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0	-	-	-	-
63	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.05	-	-	-	-
64	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.1	0.5	-	-	-	-
65	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	1.1	1.0	-	-	-	-
※66	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	2.1	2.0	-	-	-	-
※67	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	15	65	20
68	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	15	65	20
69	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	15	65	20
70	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	15	65	20
※71	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	15	65	20
※72	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	95	4	1
73	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	90	9	1
74	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	90	1	9
※75	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	50	50	0
76	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	20	70	10
77	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	19	80	1
78	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	1	80	19
※79	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	4	95	1
80	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	1	39	60
81	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	29	1	70
※82	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	4	5	95
83	Ho	1.0	0.5	0.15	0.05	0.2	0.4	0.05	-	Ca	20	30	50

※ Li_2O : Li_2O - BaO - TiO_2 - SiO_2 (単位 wt%)

【0024】

【表1④】

試料 番号	希土類 (Fe ₂ O ₃)		MgO									B ₂ O ₃ -MO-SiO ₂				
	元素	添加量		W ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	α	合計	MoO ₃	WO ₃	合計	M	B ₂ O ₃	SiO ₂	MO	合計
※84	Ho	1.0	0.6	0.02	-	-	0.01	0.03	0.05	0.05	0.1	Ba	15	65	20	1.00
※85	Ho	1.0	0.6	-	0.02	-	0.01	0.03	0.05	0.05	0.1	Ba	15	65	20	1.00
※86	Ho	1.0	0.6	-	-	0.02	0.01	0.03	0.05	0.05	0.1	Ba	15	65	20	1.00
87	Ho	1.0	0.6	0.03	-	-	0.01	0.04	0.05	0.05	0.1	Ca	15	65	20	1.00
88	Ho	1.0	0.6	-	0.03	-	0.01	0.04	0.05	0.05	0.1	Ca	15	65	20	1.00
89	Ho	1.0	0.6	-	-	0.03	0.01	0.04	0.05	0.05	0.1	Ca	15	65	20	1.00
90	Ho	1.0	0.6	0.01	0.02	-	0.01	0.04	0.05	0.05	0.1	Sr	15	65	20	1.00
91	Ho	1.0	0.6	0.05	0.02	-	0.01	0.08	0.05	0.05	0.1	Sr	15	65	20	1.00
92	Ho	1.0	0.6	0.05	-	0.1	0.01	0.16	0.05	0.05	0.1	Sr	15	65	20	1.00
93	Ho	1.0	0.6	0.05	0.01	0.1	0.01	0.17	0.05	0.05	0.1	Sr	15	65	20	1.00
94	Ho	1.0	0.6	0.1	0.05	0.1	0.1	0.35	0.05	0.05	0.1	Mg	15	65	20	1.00
95	Ho	1.0	0.6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.05	0.05	0.1	Mg	15	65	20	1.00
96	Ho	1.0	0.6	0.3	-	-	0.1	0.4	0.05	0.05	0.1	Mg	15	65	20	1.00
97	Ho	1.0	0.6	-	0.3	-	0.1	0.4	0.05	0.05	0.1	Mg	15	65	20	1.00
98	Ho	1.0	0.6	-	-	0.3	0.1	0.4	0.05	0.05	0.1	Mg	15	65	20	1.00
99	Ho	1.0	0.6	0.6	-	-	0.4	1	0.05	0.05	0.1	Zn	15	65	20	1.00
100	Ho	1.0	0.6	-	0.6	-	0.4	1	0.05	0.05	0.1	Zn	15	65	20	1.00
101	Ho	1.0	0.6	-	-	0.6	0.4	1	0.05	0.05	0.1	Zn	15	65	20	1.00
102	Ho	1.0	0.6	0.3	0.3	-	0.4	1	0.05	0.05	0.1	Ba	15	65	20	1.00
103	Ho	1.0	0.6	0.3	-	0.3	0.4	1	0.05	0.05	0.1	Ba	15	65	20	1.00
104	Ho	1.0	0.6	-	0.3	0.3	0.4	1	0.05	0.05	0.1	Ba	15	65	20	1.00
105	Ho	1.0	0.6	0.2	-	0.4	0.4	1	0.05	0.05	0.1	Ba	15	65	20	1.00
106	Ho	1.0	0.6	0.1	-	0.5	0.4	1	0.05	0.05	0.1	Ba	15	65	20	1.00
107	Ho	1.0	0.6	0.2	0.2	0.2	0.4	1	0.05	0.05	0.1	Ba	15	65	20	1.00
※108	Ho	1.0	0.6	0.7	-	-	0.6	1.3	0.05	0.05	0.1	Ba/Ca	15	65	10/10	1.00
※109	Ho	1.0	0.6	-	0.7	-	0.6	1.3	0.05	0.05	0.1	Ba/Ca	15	65	10/10	1.00
※110	Ho	1.0	0.6	-	-	0.7	0.6	1.3	0.05	0.05	0.1	Ba/Ca	15	65	10/10	1.00

【0025】

【表1⑤】

試料 番号	希土類(Re_2O_3)		MgO									
	元素	添加量		Mn_2O_3	V_2O_5	Cr_2O_3	合計	MoO_3	WO_3	合計	※ Li_2O	Si_2
※111	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.05	-	0.05	-	0.0
112	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.05	-	0.05	-	0.2
113	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.05	-	0.05	-	1.0
114	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.05	-	0.05	-	4.0
※115	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	-	0.2	0.05	-	0.05	-	5.0
※116	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	-	0	0	0.1	-
117	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	-	0.025	0.025	0.1	-
118	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	-	0.05	0.05	0.1	-
119	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	-	0.1	0.1	0.1	-
120	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	-	0.2	0.2	0.1	-
121	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	-	0.3	0.3	0.1	-
※122	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	-	0.4	0.4	0.1	-
※123	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0	0	0	0.1	-
124	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.01	0.01	0.02	0.1	-
125	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.02	0.02	0.04	0.1	-
126	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0	0.05	0.05	0.1	-
127	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.025	0.05	0.075	0.1	-
128	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.05	0.05	0.1	0.1	-
129	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.1	0.05	0.15	0.1	-
130	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.2	0.05	0.25	0.1	-
※131	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.3	0.05	0.35	0.1	-
132	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.05	0	0.05	0.1	-
133	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.05	0.025	0.075	0.1	-
134	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.05	0.05	0.1	0.1	-
135	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.05	0.1	0.15	0.1	-
136	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.05	0.2	0.25	0.1	-
※137	Ho	1.0	0.6	0.05	0.1	0.1	0.25	0.05	0.3	0.35	0.1	-

※ Li_2O - Li_2O - BaO - TiO_2 - SiO_2 (単位 wt%)

【0026】

【表1⑥】

試料 番号	希土類(Re_2O_3) 元素添加量	MgO									Li_2O - SiO_2 - WO				
			Mn_2O_3	V_2O_5	α	合計	MoO_3	WO_3	合計		M	Li_2O	SiO_2	WO	合計
※138	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	15	65	20	0
139	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	15	65	20	0.05
140	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	15	65	20	2
141	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	15	65	20	5
※142	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	15	65	20	10
※143	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	95	4	1	1
144	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	90	9	1	1
145	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	89	1	10	1
※146	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	50	50	0	1
147	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	20	70	10	1
148	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	5	94	1	1
149	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	1	94	5	1
※150	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	4	95	1	1
151	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	1	79	20	1
152	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	19	1	80	1
※153	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	4	5	95	1
154	Ho	1.0	0.6	0.15	0.05	0.1	0.3	0.05	0.05	0.1	Ca	20	30	50	1

【0027】次に、乾燥させた前記泥漿を粉碎し、これを大気中において約800℃で3時間仮焼し、この仮焼物をボールミルに入れ、エタノールを加え、湿式で約10時間解砕した。そして、得られた泥漿を200℃で5時間加熱し、乾燥させ、仮焼物の粉末を得た。

【0028】次に、この仮焼物の粉末1000g(100重量部)に、アクリル酸エステルポリマー、グリセリン、縮合リン酸塩の水溶液からなる有機バインダーを15重量%添加し、更に、50重量%の水を加え、これらをボールミルに入れ、粉碎及び混合してスラリーを作成

した。

【0029】次に、このスラリーを真空脱泡機に入れて脱泡した後、リバースロールコートに入れ、ポリエステルフィルム上にこのスラリーからなる薄膜を形成した。そして、この薄膜をポリエステルフィルム上で100℃に加熱して乾燥させ、打ち抜き、厚さ約5 μ mで、10cm×10cmの正方形のグリーンシートを得た。

【0030】一方、平均粒径が0.5 μ mのニッケル粉末10gと、エチルセルロース0.9gをブチルカルビトール9.1gに溶解させたものとを攪拌機に入れ、10時間攪拌して、内部電極用の導電性ペーストを得た。そして、上記グリーンシートにこの導電性ペーストからなる導電パターンを印刷し、乾燥させた。

【0031】次に、上記導電パターンの印刷面を上にしてグリーンシートを10枚積層した。この際、隣接する上下のシートにおいて、その印刷面がパターンの長手方向に約半分程ずれるように配置した。更に、この積層物の上下両面に導電パターンの印刷の施されていないグリーンシートを積層した。

【0032】次に、この積層物を約50℃の温度で厚さ方向に約40トンの圧力を加えて圧着させ、その後、この積層物を格子状に裁断し、縦3.2mm×横1.6mmの積層チップを得た。

【0033】次に、内部電極が露出する積層チップの端面にNi外部電極をディップで形成し、この積層チップを雰囲気焼成が可能な炉に入れ、N₂雰囲気中で加熱して有機バインダを除去させ、続いて、酸素分圧が10⁻⁵～10⁻⁸atmの条件下、1300℃で焼成し、その後、N₂雰囲気下、600～800℃で再酸化処理

を行ない、積層磁器コンデンサを得た。

【0034】次に、得られた積層磁器コンデンサの電気的諸特性を測定したところ、表2①～表2⑥に示す通りであった。また、この積層磁器コンデンサの誘電体層の1層当たりの厚みを測定したところ3 μ mであった。

【0035】なお、電気的諸特性は次の要領で測定した。

【0036】(A) 比誘電率 ϵ_s は、温度20℃、周波数1kHz、電圧(実効値)1.0Vの条件で静電容量を測定し、この測定値と、一對の内部電極14の対向面積と、一對の内部電極間の誘電体磁器層の厚さから計算で求めた。

【0037】(B) 誘電損失 $\tan\delta$ (%)は、上記した比誘電率の測定の場合と同一の条件で測定した。

【0038】(C) 比抵抗(Ω cm)は、温度20℃においてDC25Vを60秒間印加した後、一對の外部電極間の抵抗値を測定して得た。なお、表2①～表2⑥の比抵抗の数値、例えば4.8E+12は4.8×10¹²を意味する。

【0039】(D) 加速寿命(sec)は、150℃/20V/ μ mの直流電界下にて絶縁抵抗率(ρ)が1×10¹⁰ Ω cmになるまでの時間を測定して得た。

【0040】(E) 容量変化率(%)は、恒温槽の中に試料を入れ、-55℃及び+125℃の各温度において、周波数1kHz、電圧(実効値)1.0Vの条件で静電容量を測定し、25℃の静電容量に対する静電容量の変化率を求めることによって得た。

【0041】

【表2①】

試料 番号	焼成温度 (°C)	誘電率	tan δ (%)	比抵抗 (Ωcm) 室温	容量変化率(%)		加速寿命 (sec)
					-55	125	
※1	1300	3400	3.3	4.8E+12	-12.0	-14.5	140,400
※2	1300	3320	3.4	9.8E+12	-13.4	-13.9	162,000
※3	1300	3680	3.6	3.1E+12	-12.5	-14.4	86,400
4	1300	3350	3.1	2.2E+12	-11.2	-13.8	244,800
5	1300	3310	3.0	1.1E+12	-11.5	-14.1	320,400
6	1300	3500	3.4	1.2E+12	-12.2	-14.5	235,400
7	1300	3440	3.3	5.5E+12	-12.1	-13.8	277,200
8	1300	3290	3.1	6.4E+12	-12.4	-13.8	295,200
9	1300	3410	3.3	7.8E+12	-12.9	-13.9	248,400
10	1300	3380	3.1	3.1E+12	-13.3	-14.1	349,200
11	1300	3150	2.8	3.1E+12	-11.2	-13.3	432,000
12	1300	3080	2.4	9.2E+11	-11.0	-14.1	560,100
13	1300	3190	2.5	3.6E+12	-12.0	-14.4	420,400
14	1300	3010	2.9	4.5E+11	-14.5	-14.1	623,800
15	1300	3620	3.5	2.7E+11	-14.8	-15.0	220,800
16	1300	3100	2.9	4.3E+12	-10.9	-12.4	1,080,400
17	1300	3030	2.4	5.5E+12	-11.3	-12.9	2,875,000
18	1300	3280	3.0	1.2E+12	-12.3	-13.5	328,900
19	1300	3080	2.6	6.5E+12	-11.5	-13.2	3,498,900
20	1300	3140	2.9	9.6E+12	-13.4	-14.3	1,094,900
21	1300	3050	2.9	3.1E+12	-13.4	-13.9	1,947,600
22	1300	3090	3.0	5.5E+12	-12.8	-13.8	335,400
23	1300	3170	3.1	2.5E+12	-10.8	-12.9	298,400
24	1300	3010	2.5	5.9E+12	-12.7	-14.8	1,048,500
※25	1300	2950	2.0	2.9E+12	-12.1	-13.9	829,000
※26	1300	2610	2.9	3.9E+11	-12.6	-14.5	1,253,400
※27	1300	2950	3.1	3.9E+11	-12.2	15.5	145,900
28	1300	3030	2.3	3.7E+12	-11.9	-14.3	2,087,500
※29	1300	3250	3.0	4.0E+12	-13.3	-14.1	179,000

【0042】

【表2②】

試料 番号	焼成温度 (°C)	誘電率	tanδ (%)	比抵抗 (Ωcm) 室温	容量変化率 (%)		加速寿命 (sec)
					-55	125	
30	1300	3310	3.1	3.5E+12	-13.9	-13.3	353,900
31	1300	3420	3.2	5.9E+11	-14.1	-13.3	819,400
32	1300	3410	3.4	2.2E+11	-13.9	-13.4	1,043,500
33	1300	3520	3.5	1.0E+11	-13.2	-12.8	1,567,800
※34	1300	3740	5.2	3.1E+10	-17.2	-8.2	3,255,800
35	1300	3390	3.0	5.5E+12	-13.9	-14.3	810,400
※36	1300	3980	4.4	9.2E+11	-13.9	-17.1	18,000
37	1300	3470	3.5	3.2E+12	-14.4	-14.5	221,600
38	1300	3320	3.3	3.9E+12	-13.3	-14.4	498,700
39	1300	3190	2.9	6.4E+12	-14.1	-14.5	925,800
40	1300	3040	2.8	2.2E+12	-14.9	-14.4	1,245,300
※41	1300	緻密な焼結体が得られず					
※42	1300	緻密な焼結体が得られず					
43	1300	3590	3.5	2.9E+11	-14.5	-14.9	210,900
44	1300	3310	3.5	3.1E+11	-14.4	-15.0	348,000
45	1300	3190	3.2	8.1E+12	-13.3	-14.8	287,100
46	1300	3350	3.3	3.0E+12	-14.1	-14.8	453,900
47	1300	3300	3.4	3.2E+12	-14.1	-14.7	558,900
48	1300	3410	3.5	6.1E+12	-14.4	-14.9	923,400
49	1300	3090	2.8	8.2E+12	-13.7	-13.9	498,900
50	1300	3090	2.8	7.9E+12	-14.1	-13.8	348,500
51	1300	3110	2.6	3.5E+12	-14.4	-14.1	298,100
52	1300	3030	2.6	3.2E+12	-13.9	-14.2	340,400
53	1300	3350	3.2	4.1E+12	-14.4	-14.4	498,200
54	1300	3410	3.3	3.0E+12	-13.9	-14.1	598,100
55	1300	3320	3.3	2.1E+12	-14.4	-14.9	440,400
56	1300	3510	3.4	8.1E+12	-13.9	-14.9	784,300
57	1300	3280	3.3	3.9E+12	-13.4	-14.9	340,000
※58	1300	7590	8.8	4.1E+14	-45.2	12.4	285,600

【0043】

【表2③】

試料 番号	焼成温度 (°C)	誘電率	tan δ (%)	比抵抗 (Ωcm) 室温	容量変化率(%)		加速寿命 (sec)
					-55	125	
59	1300	3590	3.5	3.2E+12	-14.9	-13.2	697,200
60	1300	3020	3.0	3.9E+12	-13.0	-15.0	298,500
※61	1300	2950	2.2	2.1E+13	-13.1	-17.2	123,000
※62	1300	3690	4.2	4.4E+13	-13.3	-15.0	12,000
63	1300	3370	3.3	9.1E+12	-13.9	-14.4	492,100
64	1300	3080	3.0	3.0E+13	-12.3	-14.1	318,000
65	1300	3010	2.5	3.1E+13	-13.0	-13.9	259,100
※66	1300	2790	2.0	4.9E+13	-13.3	-14.4	2,300
※67	1300	緻密な焼結体が得られず					
68	1300	3400	3.5	2.1E+12	-14.1	-14.5	567,800
69	1280	3290	2.5	3.6E+13	-12.5	-14.4	439,000
70	1280	3060	3.0	3.5E+13	-13.4	-13.2	650,900
※71	1280	2480	2.4	5.0E+13	-13.5	-14.1	4,500
※72	1300	緻密な焼結体が得られず					
73	1300	3290	3.4	4.4E+13	-14.4	-13.9	875,600
74	1300	3350	3.5	5.3E+13	-13.5	-13.4	764,900
※75	1300	—	—	3.5E+13	—	—	—
76	1300	3180	3.3	5.3E+13	-14.4	-13.3	485,900
77	1300	3080	3.2	5.9E+13	-13.1	-13.5	354,800
78	1300	3430	3.3	8.2E+13	-12.8	-15.0	298,700
※79	1300	緻密な焼結体が得られず					
80	1300	3200	3.5	3.5E+13	-14.5	-14.8	498,500
81	1300	3420	3.3	7.1E+13	-14.6	-15.0	429,800
※82	1300	緻密な焼結体が得られず					
83	1300	3310	3.5	5.7E+13	-13.8	-14.3	656,700

【0044】

【表2④】

試料 番号	焼成温度 (°C)	誘電率	tan δ (%)	比抵抗 (Ωcm) 室温	容量変化率(%)		加速寿命 (sec)
					-55	125	
※ 84	1300	3002	3.25	1.46E+12	-11.4	-11.5	29,500
※ 85	1300	3613	2.96	4.88E+10	-14.7	-12.1	19,700
※ 86	1300	3669	2.89	1.49E+12	-11.9	-13.4	138,300
87	1300	3300	2.59	9.28E+11	-14.8	-13.7	257,100
88	1300	3281	2.86	1.92E+12	-11.2	-11.6	480,200
89	1300	3707	2.50	1.99E+12	-14.9	-12.1	343,300
90	1300	3653	3.01	1.73E+12	-12.3	-14.6	337,400
91	1300	3355	2.75	8.04E+11	-11.1	-13.7	207,800
92	1300	3636	3.19	1.18E+12	-13.8	-13.6	306,600
93	1300	3013	3.20	1.96E+12	-12.8	-12.4	351,000
94	1300	3540	2.72	5.21E+11	-12.0	-12.2	300,900
95	1300	3141	2.63	1.94E+12	-11.3	-13.4	429,200
96	1300	3084	3.29	5.23E+11	-14.1	-12.3	213,200
97	1300	3402	2.55	8.61E+11	-13.1	-14.6	449,900
98	1300	3522	2.74	1.64E+12	-13.5	-12.4	263,300
99	1300	3547	3.28	6.36E+11	-13.5	-14.5	406,700
100	1300	3611	2.92	5.97E+11	-13.1	-14.9	401,800
101	1300	3105	3.32	6.00E+11	-13.6	-13.3	351,400
102	1300	3422	3.08	1.54E+12	-12.6	-13.6	206,800
103	1300	3037	2.78	1.09E+12	-12.1	-11.2	479,700
104	1300	3753	3.19	9.37E+11	-14.0	-11.7	475,400
105	1300	3214	3.20	4.03E+11	-14.8	-14.7	404,800
106	1300	3555	3.13	1.41E+12	-14.8	-11.3	228,500
107	1300	3269	2.56	1.18E+12	-14.4	-14.1	279,400
※108	1300	2386	2.95	1.29E+11	-14.7	-14.4	320,500
※109	1300	2865	2.72	2.11E+11	-13.1	-12.6	496,700
※110	1300	2187	2.76	1.53E+12	-14.2	-13.1	167,500

【0045】

【表2⑤】

試料 番号	焼成温度 (°C)	誘電率	tan δ (%)	比抵抗 (Ωcm) 室温	容量変化率 (%)		加速寿命 (sec)
					-55	125	
※111	1300	緻密な焼結体が得られず					
112	1300	3490	3.5	4.3E+12	-14.5	-14.8	875,100
113	1300	3120	2.9	2.7E+13	-14.1	-14.6	547,800
114	1300	3010	2.3	1.5E+13	-13.4	-12.8	564,000
※115	1300	2690	2.8	5.3E+13	-13.5	-14.6	5,600
※116	1300	3420	3.1	5.5E+12	-13.4	-15.6	153,800
117	1300	3330	3.1	3.5E+12	-13.9	-13.3	224,900
118	1300	3410	3.3	2.8E+12	-14.1	-13.3	332,700
119	1300	3410	3.4	3.9E+11	-13.1	-13.9	983,400
120	1300	3470	3.3	1.2E+11	-13.2	-12.8	1,173,800
121	1300	3520	3.3	1.4E+11	-14.6	-11.7	2,138,000
※122	1300	3730	4.3	4.7E+10	-17.2	-9.6	3,278,000
※123	1300	3250	3.0	4.0E+12	-13.3	-14.1	179,000
124	1300	3320	3.1	5.8E+12	-13.5	-14.2	237,000
125	1300	3350	3.2	8.2E+12	-13.8	-13.8	279,000
126	1300	3410	3.3	2.8E+12	-14.1	-13.3	332,700
127	1300	3450	3.3	1.8E+12	-14.0	-13.4	402,500
128	1300	3500	3.4	9.9E+11	-13.9	-13.2	869,800
129	1300	3540	3.5	7.6E+11	-13.5	-13.1	1,115,800
130	1300	3610	3.5	8.7E+10	-13.3	-12.6	1,408,900
※131	1300	3840	6.2	5.4E+10	-18.0	-7.3	3,384,600
132	1300	3100	2.9	4.6E+12	-13.2	14.3	132,000
133	1300	3110	3.1	5.3E+12	-13.4	-14.4	242,000
134	1300	3350	3.2	5.6E+12	-13.6	-14.2	530,000
135	1300	3420	3.4	5.6E+12	-13.9	-13.8	889,000
136	1300	3550	3.5	5.6E+12	-13.9	-13.2	1,086,000
※137	1300	3680	4.7	5.6E+12	-14.9	-10.5	2,532,000

【0046】

【表2⑤】

試料 番号	焼成温度 (°C)	誘電率	tan δ (%)	比抵抗 (Ωcm) 室温	容量変化率 (%)		加速寿命 (sec)
					-55	125	
※138	1300	緻密な焼結体が得られず					
139	1300	3314	2.82	7.36E+11	-11.3	-11.0	319,400
140	1300	3678	3.17	1.20E+12	-14.3	-12.8	469,100
141	1300	3452	2.82	6.61E+11	-14.3	-11.2	425,300
※142	1300	緻密な焼結体が得られず					
※143	1300	2843	2.87	8.17E+11	-14.4	-12.8	30,900
144	1300	3387	2.54	1.16E+12	-12.8	-14.0	377,900
145	1300	3720	3.31	1.80E+12	-11.4	-14.3	309,200
※146	1300	3527	3.36	8.10E+11	-11.1	-11.9	376,500
147	1300	3706	3.18	7.88E+10	-12.4	-12.8	470,600
148	1300	3671	3.29	5.91E+11	-11.8	-14.2	433,700
149	1300	3538	2.75	3.06E+11	-13.5	-13.6	224,900
※150	1300	緻密な焼結体が得られず					
151	1300	3161	3.16	7.62E+11	-12.8	-11.4	471,800
152	1300	3765	2.89	1.57E+12	-11.9	-12.3	299,600
※153	1300	緻密な焼結体が得られず					
154	1300	3786	2.73	4.64E+11	-14.4	-13.1	330,200

【0047】表1①～表1⑥、表2①～表2⑥から明らかなように、本発明に従う試料によれば、非酸化性雰囲気中における1300℃以下の焼成により、誘電体磁器層の誘電率 ϵ が3000以上、-55℃～+125℃の容量変化率が-15%～+15%（25℃を基準）以内、 $\tan \delta \leq 3.5\%$ 、加速寿命が200,000sec

c以上の電氣的諸特性を有する信頼性の高い積層磁器コンデンサを得ることができるものである。

【0048】一方、試料番号1～3, 25～27, 29, 34, 36, 41, 42, 58, 61, 62, 66, 67, 71, 72, 75, 79, 82, 84, 85, 86, 108～111, 115, 116, 122,

123, 131, 137, 138, 142, 143, 146, 150, 153の試料では1300℃の焼成で緻密な焼結体が得られないか、本発明で目標とした電氣的諸特性が得られない。従って、これらの試料は本発明の範囲外のものである。

【0049】次に、本発明に係る誘電体磁器組成物の組成範囲の限定理由について述べる。

【0050】まず、希土類元素(Re)の酸化物が、試料番号36に示すように、 Re_2O_3 に換算して0mol%の場合、 $-55^\circ\text{C}\sim+125^\circ\text{C}$ の容量変化率が $-15\%\sim+15\%$ から外れたり、所望の寿命時間が得られなくなるが、試料番号37に示すように、 Re_2O_3 に換算して0.25mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0051】また、希土類元素(Re)の酸化物が、試料番号41に示すように、 Re_2O_3 に換算して2.0mol%の場合、1300℃の焼成で緻密な焼結体が得られなくなってしまうが、試料番号40に示すように、 Re_2O_3 に換算して1.5mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0052】従って、希土類元素(Re)の酸化物の含有割合の最適範囲は、 Re_2O_3 に換算して0.25～1.5mol%となる。

【0053】また、希土類元素(Re)は、どの元素でも同様の結果が得られ、試料番号43～53に示すように、単独で用いても、また、試料番号54～57に示すように、複数種を混合して用いても同様の結果が得られる。

【0054】また、Mgの酸化物が、試料番号58に示すように、MgOに換算して0mol%の場合、 $\tan\delta$ が3.5%を超えて悪化したり、 $-55^\circ\text{C}\sim+125^\circ\text{C}$ の容量変化率が $-15\%\sim+15\%$ から外れてしまうが、試料番号59に示すように、MgOに換算して0.2mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0055】また、Mgの酸化物が、試料番号61に示すように、MgOに換算して2.0mol%の場合、誘電率が3000以下になったり、所望の寿命時間が得られなくなるが、試料番号60に示すように、MgOに換算して1.5mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0056】従って、Mgの酸化物の含有割合の最適範囲は、MgOに換算して0.2～1.5mol%となる。

【0057】また、Mn, V, Crの酸化物が、試料番号1～3に示すように、各々 Mn_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 に換算して0.02mol%の場合、所望の寿命時間が得られなくなるが、試料番号4～6に示すように、各々 Mn_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 に換算して0.03mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0058】また、Mn, V, Crの酸化物が、試料番号25～27に示すように、各々 Mn_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 に換算して0.7mol%の場合、誘電率が3000以下になるが、試料番号22～24に示すように、各々 Mn_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 に換算して0.6mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0059】従って、Mn, V, Crの酸化物の含有割合の最適範囲は、各々 Mn_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 に換算して0.03～0.6mol%となる。

【0060】また、Mn, V, Crの酸化物は、試料番号4～6, 13～18に示すように、各々単独で用いても、また、試料番号7～12, 19～24に示すように、複数種を混合して用いても同様の効果がある。

【0061】また、Mo, Wの酸化物が、試料番号29, 116, 123に示すように、 MoO_3 , WO_3 に換算して0mol%の場合、所望の寿命時間が得られなくなるが、試料番号30, 117, 124に示すように、 MoO_3 , WO_3 に換算して0.025mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0062】また、Mo, Wの酸化物が、試料番号34, 122, 137に示すように、 MoO_3 , WO_3 に換算して0.25mol%の場合、所望の寿命時間が得られなくなったり、 $\tan\delta$ が3.5を超えて悪化したり、 $-55^\circ\text{C}\sim+125^\circ\text{C}$ の容量変化率が $-15\%\sim+15\%$ から外れてしまうが、試料番号33, 121, 136に示すように、 MoO_3 , WO_3 に換算して0.2mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0063】従って、Mo, Wの酸化物の含有割合の最適範囲は、 MoO_3 , WO_3 に換算して0.025～0.25mol%となる。

【0064】また、Mo, Wの酸化物は、試料番号30～33, 117～121に示すように、各々単独で用いても、また、試料番号124～130, 132～136に示すように、混合して用いても同様の効果がある。

【0065】また、 SiO_2 が、試料番号111に示すように、0.00mol%の場合、1300℃の焼成で緻密な焼結体が得られないが、試料番号112に示すように、0.2mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0066】また、 SiO_2 が、試料番号115に示すように、5.0mol%の場合、誘電率が3000以下となり、所望の寿命時間が得られないが、試料番号114に示すように、4.0mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0067】従って、 SiO_2 の含有割合の最適範囲は0.2～4.0mol%となる。

【0068】また、ガラス成分である $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ が、試料番号62に示すように、0の場合、 $\tan\delta$ が3.5%を超えて悪化したり、所

望の寿命時間が得られなくなるが、試料番号63に示すように、0.05mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0069】また、ガラス成分である $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ が、試料番号66に示すように、2.0mol%の場合、誘電率が3000以下になったり、所望の寿命時間が得られなくなったりするが、試料番号65に示すように、1.0mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0070】従って、ガラス成分である $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ の含有割合の最適範囲は、0.05~1.0wt%である。

【0071】また、 SiO_2 を含むガラス成分が $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MO}$ （但し、MOは BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 及び ZnO から選択された1種または2種以上の酸化物）で現わされる場合、これらの組成をモル%で示す図1の三角図における、前記 B_2O_3 が1モル%、前記 SiO_2 が80モル%、前記MOが19モル%の組成を示す第一の点Aと、前記 B_2O_3 が1モル%、前記 SiO_2 が39モル%、前記MOが60モル%の組成を示す第二の点Bと、前記 B_2O_3 が29モル%、前記 SiO_2 が1モル%、前記MOが70モル%の組成を示す第三の点Cと、前記 B_2O_3 が90モル%、前記 SiO_2 が1モル%、前記MOが9モル%の組成を示す第四の点Dと、前記 B_2O_3 が90モル%、前記 SiO_2 が9モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第五の点Eと、前記 B_2O_3 が19モル%、前記 SiO_2 が80モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第六の点Fとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた範囲内にあれば、試料番号73、74、76~78、80、81、83に示すように、所望の電氣的諸特性が得られるが、試料番号72、75、79、82に示すように、範囲外になると1300℃の焼成で緻密な焼結体が得られなくなる。

【0072】また、 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MO}$ が、試料番号67に示すように、0wt%になると1300℃の焼成で緻密な焼結体が得られなくなるが、試料番号68に示すように、0.05wt%になると所望の電氣的諸特性が得られる。

【0073】また、 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MO}$ が、試料番号71に示すように、10.00wt%になると誘電率が3000以下になったり、所望の寿命時間が得られなくなるが、試料番号70に示すように、5.00wt%になると所望の電氣的諸特性が得られる。

【0074】従って、この範囲内の $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MO}$ の含有割合の最適範囲は、0.05~5.0wt%である。

【0075】また、 SiO_2 を含むガラス成分が $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MO}$ （但し、MOは BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 及び ZnO から選択された1種または2種以上の酸化物）で現わされる場合、これらの組成をモル

%で示す図2の三角図における、前記 Li_2O が1モル%、前記 SiO_2 が94モル%、前記MOが5モル%の組成を示す第七の点Gと、前記 Li_2O が1モル%、前記 SiO_2 が79モル%、前記MOが20モル%の組成を示す第八の点Hと、前記 Li_2O が19モル%、前記 SiO_2 が1モル%、前記MOが80モル%の組成を示す第九の点Iと、前記 Li_2O が89モル%、前記 SiO_2 が1モル%、前記MOが10モル%の組成を示す第十の点Jと、前記 Li_2O が90モル%、前記 SiO_2 が9モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第十一の点Kと、前記 Li_2O が5モル%、前記 SiO_2 が94モル%、前記MOが1モル%の組成を示す第十二の点Lとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた範囲内にあれば、試料番号144、145、147~149、151、152、154に示すように、所望の電氣的諸特性が得られるが、試料番号143、146、150、153に示すように、範囲外になると1300℃の焼成で緻密な焼結体が得られなくなる。

【0076】また、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MO}$ が、試料番号138に示すように、0wt%になると1300℃の焼成で緻密な焼結体が得られなくなるが、試料番号139に示すように、0.05wt%になると所望の電氣的諸特性が得られる。

【0077】また、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MO}$ が、試料番号142に示すように、10.00wt%になると1300℃の焼成で緻密な焼結体が得られなくなるが、試料番号141に示すように、5.00wt%になると所望の電氣的諸特性が得られる。

【0078】従って、この範囲内の $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MO}$ の含有割合の最適範囲は、0.05~5.0wt%である。

【0079】また、Fe、Ni及びCuの酸化物とMn、V、Crの酸化物との合計が、試料番号84~86に示すように、0.03mol%の場合は、所望の寿命時間が得られなくなるが、試料番号87~89に示すように、0.04mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0080】また、Fe、Ni及びCuの酸化物とMn、V、Crの酸化物との合計が、試料番号108~110に示すように、1.3mol%の場合、誘電率が3000以下となったり、所望の寿命時間が得られなくなるが、試料番号105~107に示すように、1.00mol%の場合、所望の電氣的諸特性が得られる。

【0081】従って、Fe、Ni及びCuの酸化物とMn、V、Crの酸化物との合計の含有割合の最適範囲は、 FeO 、 NiO 、 CuO 、 Mn_2O_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 に換算して0.04~1.00mol%となる。

【0082】

【発明の効果】本発明によれば、誘電体層の比誘電率 ϵ

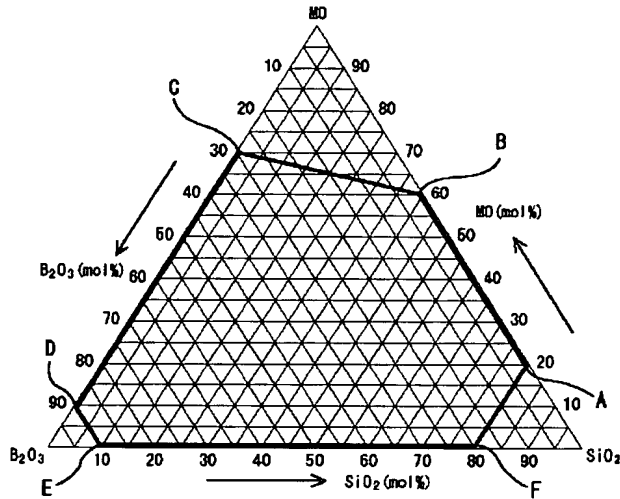
r が 3000 以上、 $\tan \delta$ が 3.5% 以下、 $-55^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$ における静電容量の温度変化率が $-15\% \sim +15\%$ (25°C を基準) の範囲に収まり、所望の寿命時間を有する信頼性の高い磁器コンデンサを得ることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

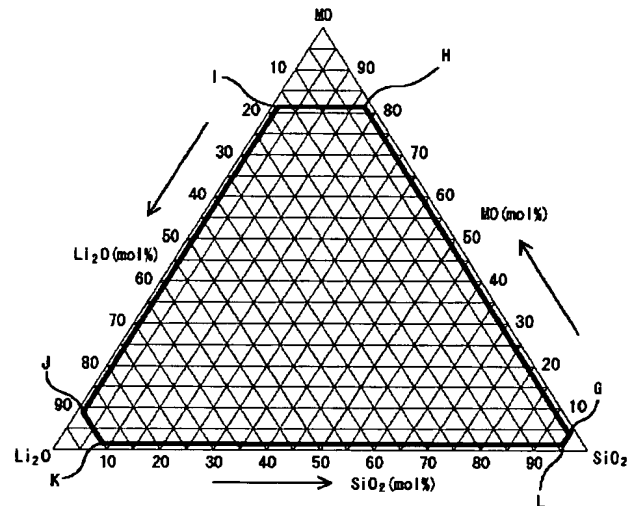
【図 1】 B_2O_3 — SiO_2 — MO の組成をモル%で示す三角図である。

【図 2】 Li_2O — SiO_2 — MO の組成をモル%で示す三角図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 斎藤 賢二
東京都台東区上野 6 丁目 16 番 20 号 太陽誘電株式会社内
(72) 発明者 河本 康信
東京都台東区上野 6 丁目 16 番 20 号 太陽誘電株式会社内

F ターム (参考) 4G031 AA01 AA03 AA04 AA05 AA06
AA07 AA11 AA13 AA16 AA17
AA18 AA19 AA21 AA23 AA25
AA28 AA30 BA09
5E001 AB01 AB03 AC09 AE00 AE02
AE03 AE04 AF06 AH01 AH05
AH06 AH09 AJ01 AJ02
5G303 AA01 AB06 AB07 AB11 AB14
AB20 BA12 CA01 CA03 CB02
CB03 CB06 CB10 CB11 CB13
CB16 CB17 CB18 CB23 CB30
CB32 CB35 CB36 CB37 CB38
CB40 CB41 CB43